



⑫ **Offenlegungsschrift**
⑬ **DE 100 59 398 A 1**

⑮ Int. Cl.⁷:
C 07 C 309/31

C 07 C 303/06
C 07 C 6/00
C 07 C 15/107
C 11 D 1/22
// (B01J 23/36,
101:32)B01J 23/755,
29/08

⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE
⑯ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbrück, 68165
Mannheim

⑯ Erfinder:
Narbeshuber, Thomas, Dr., 49477 Ibbenbüren, DE;
Steinbrenner, Ulrich, Dr., 67435 Neustadt, DE;
Krack, Gerhard, Dr., 67117 Limburgerhof, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten
⑯ Die Herstellung von Alkylarylverbindungen erfolgt durch
1) Herstellung eines Gemisches von im statistischen Mittel vorwiegend einfachverzweigten C₁₀₋₁₄-Olefinen durch
a) Umsetzung eines C₄-Olefin-Gemisches an einem Metathese-Katalysator zur Herstellung eines 2-Penten und/oder 3-Hexen enthaltenden Oleingemisches und gegebenenfalls Abtrennung von 2-Penten und/oder 3-Hexen, gefolgt von Dimerisierung des erhaltenen 2-Pentens und/oder 3-Hexens an einem Dimerisierungskatalysator zu einem C₁₀₋₁₂-Olefine enthaltenden Gemisch und gegebenenfalls Abtrennung der C₁₀₋₁₂-Olefine, oder
b) Extraktion vorwiegend einfach verzweigter Paraffine aus Kerosinschnitten und nachfolgende Dehydrierung, oder
c) Fischer-Tropsch-Synthese von Olefinen oder Paraffinen, wobei die Paraffine dehydriert werden, oder
d) Dimerisierung kürzerkettiger interner Olefine, oder
e) Isomerisierung von linearen Olefinen oder Paraffinen, wobei die isomerisierten Paraffine dehydriert werden,
2) Umsetzung des in Stufe 1) erhaltenen Oleingemisches mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators, der Zeolithe des Typs Faujasit enthält.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Alkylarylverbindungen und Alkylarylsulfonaten, nach diesen Verfahren erhältliche Alkylaryle und Alkylarylsulfonate, die Verwendung letzterer als Tenside, vorzugsweise in Wasch- und Reinigungsmitteln, und diese enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel.

[0002] Alkylbenzolsulfonate (ABS) werden seit langer Zeit als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Nachdem zunächst derartige Tenside auf Basis von Tetrapropylenbenzolsulfonat eingesetzt wurden, die jedoch schlecht biologisch abbaubar waren, wurden in der Folgezeit möglichst lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) hergestellt und verwendet. Lineare Alkylbenzolsulfonate weisen jedoch nicht in allen Anwendungsbereichen ausreichende Eigenschaftsprofile auf.

[0003] So wäre es zum Beispiel vorteilhaft, ihre Kaltwascheigenschaften oder ihre Eigenschaften in hartem Wasser zu verbessern. Ebenso wünschenswert ist die leichte Formulierbarkeit, gegeben durch die Viskosität der Sulfonate und deren Löslichkeit. Diese verbesserten Eigenschaften zeigen geringfügig verzweigte Verbindungen bzw. Mischungen von geringfügig verzweigten Verbindungen mit linearen Verbindungen, wobei man jedoch das richtige Maß an Verzweigung und/oder das richtige Maß an Mischung erzielen muß. Zu starke Verzweigungen benachteiligen die biologische Abbaubarkeit der Produkte. Zu lineare Produkte beeinflussen die Viskosität und die Löslichkeit der Sulfonate negativ.

[0004] Darüber hinaus spielt das Verhältnis von terminalen Phenylalkanen (2-Phenylalkane und 3-Phenylalkane) zu internen Phenylalkanen (4-, 5-, 6- etc. Phenylalkane) eine Rolle für die Produkteigenschaften. Ein 2-Phenylanteil von etwa 20–40% und ein 2- und 3-Phenylanteil von etwa 40–60% können hinsichtlich der Produktqualität (Löslichkeit, Viskosität, Wascheigenschaften, biologische Abbaubarkeit) vorteilhaft sein.

[0005] Tenside mit sehr hohen 2- und 3-Phenylgehalten können den wesentlichen Nachteil aufweisen, daß die Verarbeitbarkeit der Produkte durch einen starken Anstieg der Viskosität der Sulfonate leidet.

[0006] Darüber hinaus kann sich ein nicht-optimales Löslichkeitsverhalten ergeben. So ist z. B. der Kraft-Punkt einer Lösung von LAS mit sehr hohen oder sehr niedrigen 2- und 3-Phenylanteilen um bis zu 10–20°C höher als bei optimaler Wahl des 2- und 3-Phenylanteils.

[0007] BR 9204326 betrifft die Alkylierung von Aromaten mit linearen Olefinen an modifizierten Faujasit-Zeolithen.

[0008] EP-A-0 160144 beschreibt die Alkylierung von Aromaten mit vorwiegend langkettigen Olefinen (z. B. C₁₆) über partiell kollabierten FAU-Strukturen.

[0009] US 5.030.786 beschreibt die Trocknung eines aromatischen und olefinischen Feedstocks und die nachfolgende Alkylierung über FAU bzw. BEA Zeolithe. Es werden bevorzugt Ethen und Propen als olefinische Einsatzstoffe verwendet.

[0010] US 4,990,718 beschreibt die Di- bzw. Oligomerisierung von C_{6–14}-alpha-Olefinen und die nachfolgende Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit den Dimerisierungsprodukten, die ein Verzweigungsverhältnis von 0,1–0,19 aufweisen, an Zeolithen mit einer Porengröße von 6,4–7,5 Å, vorwiegend Zeolithe des Typs Faujasit.

[0011] WO 99/05241 betrifft Reinigungsmittel, die verzweigte Alkylarylsulfonate als Tenside enthalten. Die Alkylarylsulfonate werden durch Dimerisierung von Olefinen zu Vinylidenolefinen und nachfolgende Alkylierung von Benzol an einem formselektiven Katalysator wie MOR oder BEA erhalten. Darauf folgt eine Sulfonierung.

[0012] WO 90/14160 beschreibt spezielle Zeolithe des Typs Faujasit zur Alkylierung. Ethylbenzol und Cumol werden mittels dieser Katalysatoren hergestellt.

[0013] Die bislang zur Alkylierung eingesetzten Olefine weisen entweder gar keine Verzweigungen auf, was der Konzeption der vorliegenden Erfindung widerspricht oder zeigen teilweise einen zu hohen oder zu niedrigen Verzweigungsgrad bzw. ergeben ein nicht optimales Verhältnis terminaler zu interner Phenylalkane. Zum anderen Teil werden sie aus teuren Ausgangsstoffen wie zum Beispiel Propen oder alpha-Olefinen hergestellt, und teilweise beträgt der Anteil der für die Tensidherstellung interessanten Olefinfraktionen nur etwa 20%. Dies führt zu teuren Aufarbeitungsschritten. Darüberhinaus werden Katalysatoren angewendet, deren niedrige Raum/Zeit-Ausbeuten, hohe Deaktivierungsrationen und hohe Katalysatorkosten eine wirtschaftliche Ausführung der Verfahren verhindern.

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten bzw. den zugrundeliegenden Alkylarylverbindungen, die zumindest teilweise verzweigt sind und damit für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln gegenüber den bekannten Verbindungen vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Sie sollen insbesondere ein geeignetes Eigenschaftsprofil aus biologischer Abbaubarkeit, Unempfindlichkeit gegen Wasserhärte, Löslichkeit und Viskosität bei der Herstellung und beim Einsatz aufweisen. Zudem sollen die Alkylarylsulfonate kostengünstig herstellbar sein.

[0015] Die Aufgabe wird erfundungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Alkylarylverbindungen durch

1) Herstellung eines Gemisches von im statistischen Mittel vorwiegend einfach-verzweigten C_{10–14}-Olefinen durch

- Umwandlung eines C₄-Olefin-Gemisches an einem Methathese-Katalysator zur Herstellung eines 2-Penten und/oder 3-Hexen enthaltenden Olefingemisches und gegebenenfalls Abtrennung von 2-Penten und/oder 3-Hexen, gefolgt von Dimerisierung des erhaltenen 2-Pentens und/oder 3-Hexens an einem Dimerisierungskatalysator zu einem C_{10–12}-Olefin enthaltenden Gemisch und gegebenenfalls Abtrennung der C_{10–12}-Olefine, oder
- Extraktion vorwiegend einfach verzweigter Paraffine aus Kerosinschnitten und nachfolgende Dehydrierung, oder
- Fischer-Tropsch-Synthese von Olefinen oder Paraffinen, wobei die Paraffine dehydriert werden, oder
- Dimerisierung kürzerkettiger interner Olefine, oder
- Isomerisierung von linearen Olefinen oder Paraffinen, wobei die isomerisierten Paraffine dehydriert werden,

2) Umsetzung des in Stufe 1) erhaltenen Olefingemisches mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegen-

DE 100 59 398 A 1

wart eines Alkylierungskatalysators, der Zeolithe des Typs Faujasit enthält.

[0016] Die erhaltenen Alkylarylverbindungen werden nachfolgend in Stufe 3) sulfoniert und neutralisiert.

[0017] Es werden durch die Kombination von Zeolith Faujasit als Alkylierungskatalysator mit den aus Stufen 1a) bis 1e) erhaltenen Olefinen Produkte erhalten, die nach Sulfonierung und Neutralisation Tenside ergeben, die überragende Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Empfindlichkeit gegen Härte bildenden Ionen, der Löslichkeit der Sulfonate, der Viskosität der Sulfonate und ihrer Wascheigenschaften aufweisen. Darüber hinaus ist das vorliegende Verfahren äußerst kostengünstig, da die Produktströme so flexibel gestaltet werden können, daß keine Nebenprodukte anfallen.

[0018] Ausgehend von einem C₄-Strom werden in Stufe 1a) durch die Metathese lineare, interne Olefine hergestellt, die sodann über den Dimerisierungsschritt in verzweigte Olefine überführt werden.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren mit Stufe 1a bietet den wesentlichen Vorteil, daß durch die Kombination von Metathese und Dimerisierung ein Olefingemisch erhalten wird, welches nach Alkylierung eines Aromaten mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren, Sulfonierung und Neutralisation ein Tensid liefert, das sich durch seine Kombination von hervorragenden Anwendungseigenschaften (Löslichkeit, Viskosität, Stabilität gegen Wasserhärte, Wascheigenschaften, biologischer Abbaubarkeit) auszeichnet. Hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit von Alkylarylsulfonaten sind Verbindungen, die weniger stark an Klärschlamm adsorbiert werden bzw. durch verminderte Ausfällung durch Wasserhärte eine höhere Bioverfügbarkeit aufweisen als herkömmliches LAS, besonders vorteilhaft.

[0020] Erfindungsgemäß kann das Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten folgende Merkmale aufweisen:

- Herstellung eines Gemisches leicht verzweigter Olefine mit einer Gesamt C-Zahl von 10–14.
- Umsetzung des in Stufe 1) erhaltenen Olefingemisches mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators des Typs Faujasit zur Bildung alkylaromatischer Verbindungen, wobei vor Umsetzung zusätzliche lineare Olefine zugemischt werden können.
- Sulfonierung und Neutralisation der in Stufe 2) erhaltenen alkylaromatischen Verbindungen und Neutralisation zu Alkylarylsulfonaten, wobei vor der Sulfonierung zusätzlich lineare Alkylenzole zugesetzt werden können.
- Ggf. Abmischen der in Stufe 2) erhaltenen Alkylarylsulfonate mit linearen Alkylarylsulfonaten.

[0021] Stufe 1) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Herstellung eines Gemisches leicht verzweigter Olefine mit einer Gesamt C-Zahl von 10–14.

1a

[0022] Bevorzugt ist die Umsetzung eines C₄-Olefin-Gemisches an einem Metathesekatalysator zur Herstellung eines 2-Penten und/oder 3-Hexen enthaltenden Olefingemisches und gegebenenfalls Abtrennung von 2-Penten und/oder 3-Hexen. Die Metathese kann beispielsweise wie in DE-A-199 32 060 beschrieben, durchgeführt werden. Das erhaltene 2-Penten und/oder 3-Hexen wird an einem Dimerisierungskatalysator zu einem C_{10–12}-Olefin-Gemisch dimerisiert. Gegebenenfalls werden die erhaltenen C_{10–12}-Olefine abgetrennt.

[0023] Die Metathesereaktion wird dabei vorzugsweise in Gegenwart von heterogenen, nicht oder nur geringfügig isomerisierungsaktiven Metathesekatalysatoren durchgeführt, die aus der Klasse der auf anorganischen Trägern aufgebrachten Übergangsmetallverbindungen von Metallen der VI.b, VII.b oder VIII.-Gruppe des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind.

[0024] Bevorzugt wird als Metathesekatalysator Rheniumoxid auf einem Träger, vorzugsweise auf γ-Aluminiumoxid oder auf Al₂O₃/B₂O₃/SiO₂-Mischträgern eingesetzt.

[0025] Insbesondere wird als Katalysator Re₂O₇/γ-Al₂O₃ mit einem Rheniumoxid-Gehalt von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 12 Gew.-% eingesetzt.

[0026] Die Metathese wird bei Flüssigfahrweise vorzugsweise bei einer Temperatur von 0 bis 150°C, besonders bevorzugt 20–80°C sowie einem Druck von 2–200 bar, besonders bevorzugt 5–30 bar, durchgeführt.

[0027] Wenn die Metathese in der Gasphase durchgeführt wird, beträgt die Temperatur vorzugsweise 20 bis 300°C, besonders bevorzugt 50 bis 200°C. Der Druck beträgt in diesem Fall vorzugsweise 1 bis 20 bar, besonders bevorzugt 1 bis 5 bar.

[0028] Die Herstellung von C₅/C₆-Olefinen und gegebenenfalls Propen aus Steamcracker- oder Raffinerie-C₄-Strömen kann die Teilschritte (1) bis (4) umfassen:

(1) Abtrennung von Butadien und acetylenischen Verbindungen durch gegebenenfalls Extraktion von Butadien mit einem Butadien-selektiven Lösungsmittel und nachfolgend/oder Selektivhydrierung von in Roh-C₂-Schnitt enthaltenen Butadienen und acetylenischen Verunreinigungen um einen Reaktionsaustausch zu erhalten, der n-Butene und Isobuten und im wesentlichen keine Butadiene und acetylenischen Verbindungen enthält,

(2) Abtrennung von Isobuten durch Umsetzung des in der vorstehenden Stufe erhaltenen Reaktionsaustauschs mit einem Alkohol in Gegenwart eines sauren Katalysators zu einem Ether, Abtrennung des Ethers und des Alkohols, die gleichzeitig oder nach der Veretherung erfolgen kann, um einen Reaktionsaustausch zu erhalten, der n-Butene und gegebenenfalls Oxygenat-Verunreinigungen enthält, wobei gebildeter Ether ausgetragen oder zur Reingewinnung von Isobuten rückgespalten werden kann und dem Veretherungsschritt ein Destillationsschritt zur Abtrennung von Isobuten nachfolgen kann, wobei gegebenenfalls auch eingeschleuste C₃-, i-C₄- sowie C₅-Kohlenwasserstoffe destillativ im Rahmen der Aufarbeitung des Ethers abgetrennt werden können, oder Oligomerisierung oder Polymerisation von Isobuten aus dem in der vorstehenden Stufe erhaltenen Reaktionsaustausch in Gegenwart eines sauren Katalysators, dessen Säurestärke zur selektiven Abtrennung von Isobuten als Oligo- oder Polyisobuten geeignet ist, um einen Strom zu erhalten, der 0 bis 15% Rest-Isobuten aufweist,

(3) Abtrennen der Oxygenat-Verunreinigungen des Austrags der vorstehenden Schritte an entsprechend ausge-

wählten Absorbermaterialien,

(4) Metathesereaktion des so erhaltenen Raffinats II-Stromes wie beschrieben.

[0029] Vorzugsweise wird der Teilschritt Selektivhydrierung von in Roh-C₄-Schnitt enthaltenen Butadien und acetylenischen Verunreinigungen zweistufig durchgeführt durch Inkontaktbringen des Roh-C₄-Schnittes in flüssiger Phase mit einem Katalysator, der mindestens ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe Nickel, Palladium und Platin, auf einem Träger enthält, vorzugsweise Palladium auf Aluminiumoxid, bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, einem Druck von 1 bis 50 bar, einer Volumengeschwindigkeit von 0,5 bis 30 m³ Frischfeed pro m³ Katalysator pro Stunde und einem Verhältnis von Recycle zu Zustrom von 0 bis 30 mit einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Diolefinen von 0,5 bis 50, um einen Reaktionsaustausch zu erhalten, in welchem neben Isobuten die n-Butene 1-Buten und 2-Buten in einem Molverhältnis von 2 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise von 2 : 1 bis 1 : 3, vorliegen und im wesentlichen keine Diolefine und acetylenischen Verbindungen enthalten sind. Für einen maximalen Hexenaustausch liegt vorzugsweise 1-Buten im Überschub vor, für eine hohe Propenausbeute liegt vorzugsweise 2-Buten im Überschub vor. Das bedeutet, daß das gesamte Molverhältnis im ersten Fall 2 : 1 bis 1 : 1 und im zweiten Fall 1 : 1 bis 1 : 3 betragen kann.

[0030] Vorzugsweise wird der Teilschritt Butadien-Extraktion aus Roh-C₄-Schnitt mit einem Butadien-selektiven Lösungsmittel durchgeführt, ausgewählt aus der Klasse polaraprotischer Lösungsmittel, wie Aceton, Furfural, Acetonitril, Dimethylacetamid, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon, um einen Reaktionsaustausch zu erhalten, in welchem nach anschließend durchgeführter Selektivhydrierung/Isomerisierung die n-Butene 1-Buten und 2-Buten in einem Molverhältnis 2 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise von 2 : 1 bis 1 : 3, vorliegen.

[0031] Vorzugsweise wird der Teilschritt Isobuten-Veretherung in einer dreistufigen Reaktorkaskade mit Methanol oder Isobutanol, vorzugsweise Isobutanol in Gegenwart eines sauren Ionentauschers durchgeführt, in der geflutete Festbettkatalysatoren von oben nach unten durchströmt werden, wobei die Reaktor-Eingangstemperatur 0 bis 60°C, vorzugsweise 10 bis 50°C, die Ausgangstemperatur 25 bis 85°C, vorzugsweise 35 bis 75°C, der Druck 2 bis 50 bar, vorzugsweise 3 bis 20 bar und das Verhältnis von Isobutanol zu Isobuten 0,8 bis 2,0, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 beträgt sowie der Gesamtumsatz dem Gleichgewichtsumsatz entspricht.

[0032] Vorzugsweise wird der Teilschritt Isobuten-Abtrennung durch Oligomerisierung oder Polymerisation von Isobuten ausgehend von dem nach den vorstehend beschriebenen Stufen Butadien-Extraktion und/oder Selektivhydrierung erhaltenen Reaktionsaustausch in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt, der ausgewählt ist aus der Klasse homogener und heterogener Broensted- oder Lewis-Säuren, siehe DE-A-100 13 253.

[0033] Bei der Dimerisierung der im Metatheseschritt erhaltenen Olefine oder Olefingetmische erhält man Dimerisierungsprodukte, die im Hinblick auf die weitere Verarbeitung zu Alkyaromaten besonders günstige Komponenten und eine besonders vorteilhafte Zusammensetzungen aufweisen.

[0034] Für eine detailliertere Beschreibung des Metathese/Dimerisierungsverfahrens und der vorgelagerten Schritte wird auf DE-A-199 32 060 verwiesen.

[0035] Neben der eben beschriebenen Metathese/Dimerisierungsreaktion sind jedoch auch konventionelle Verfahren zur Herstellung leicht verzweigter Olefine durchführbar. Dies ist z. B. die Extraktion von i-Paraffinen aus Diesel/Kerosin-Fraktionen, welche entweder bei der Rohölverarbeitung und -veredelung entstehen oder 1c) durch synthetische Verfahren wie zum Beispiel der Fischer-Tropsch Synthese gebildet werden, und optional nachfolgende Dehydrierung der i-Paraffine zu i-Olefinen.

[0036] Darüber hinaus können leicht verzweigte Olefine z. B. 1d) durch die Dimerisierung von kürzerkettigen Olefinen hergestellt werden.

[0037] Eine weitere Möglichkeit stellt zum Beispiel 1e) die Isomerisierung von geeigneten linearen Olefinen zu leicht verzweigten Olefinen dar.

[0038] Stufe 2) ist die Umsetzung des in Stufe 1) erhaltenen Olefingemisches mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators des Typs Faujasit zur Bildung alkyaromatischer Verbindungen, wobei vor Umsetzung zusätzliche lineare Olefine zugemischt werden können.

[0039] Dabei wird vorzugsweise ein Alkylierungskatalysator eingesetzt, der zu alkyaromatischen Verbindungen führt, die im Alkylrest ein bis drei Kohlenstoffatome mit einem H/C-Index von 1 aufweisen, oder die Reaktionsbedingungen werden entsprechend gewählt.

[0040] Bei der Auswahl des erfundungsgemäß eingesetzten Faujasit-Katalysators ist ungeachtet des großen Einflusses des eingesetzten Feedstocks auf die Minimierung von durch den Katalysator gebildeten Verbindungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie C-Atome mit einem H/C-Index von 0 in der Seitenkette beinhalten, zu achten. Der Anteil an C-Atomen im Alkylrest mit einem H/C Index von 0 sollte im statistischen Mittel aller Verbindungen kleiner als 5% (bevorzugt kleiner 1%) betragen.

[0041] Der H/C-Index definiert die Anzahl der Protonen pro Kohlenstoffatom.

[0042] Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren eingesetzten Olefine weisen bevorzugt keine Kohlenstoffatome mit einem H/C-Index von 0 in der Seitenkette auf. Führt man nun die Alkylierung des Aromaten mit dem Olefin unter Bedingungen durch, wie sie hier beschrieben sind und bei denen keine Gerüstisomerisierung des Olefins stattfindet, so können Kohlenstoffatome mit einem H/C-Index von 0 nur in Benzylstellung zum Aromaten entstehen, d. h. es genügt, den H/C-Index der benzylischen Kohlenstoffatome zu ermitteln.

[0043] Des weiteren sollen Verbindungen gebildet werden, die im Mittel 1 bis 3 C-Atome mit einem H/C-Index von 1 in der Seitenkette aufweisen. Dies wird insbesondere durch die Auswahl eines geeigneten Feedstocks als auch geeigneter Katalysatoren erreicht, die einerseits durch ihre Geometrie die Bildung der unerwünschten Produkte unterdrücken und andererseits aber eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zulassen.

[0044] Katalysatoren für das erfundungsgemäße Verfahren sind Zeolithe des Typs Faujasit, insbesondere Zeolith Y und dessen Abkömmlinge. Unter Abkömmlingen verstehen wir modifizierte Faujasite, die z. B. durch Verfahren wie Ionentausch, Steaming, Blockierung externer Zentren, etc. hergestellt werden können. Die Katalysatoren zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie im Röntgenpulverdiffraktogramm über 20% einer Phase enthalten, die mit der kubischen

Struktur des Faujasiten indiziert werden kann.

[0045] Obwohl in der publizierten Literatur (z. B. Cao et al., Appl. Catal. 184 (1999) 231; Sivasanker et al., J. Catal. 138 (1992) 386; Liang et al., Zeolites 17 (1996) 297; Almeida et al., Appl. Catal. 114 (1994) 141) gezeigt wurde, daß Zeolithe des Typs Faujasit (FAU) im Gegensatz zu den Zeolithen Mordenit (MOR) und Beta (BEA) praktisch keine Formselektivität bei der Alkylierung von Aromaten mit linearen Olefinen aufweisen – ein ähnlicher Ansatz ist z. B. in WO 99/05082 zu finden, wo MOR und BEA Zeolithe für die Umsetzung mit verzweigten Olefinen beschrieben sind – wurde nun überraschend gefunden, daß Zeolith des Typs Faujasit bei der Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen (bevorzugt Benzol) mit leicht verzweigten Olefinen (bevorzugt solche aus einer Metathese/Dimerisierung Stufe 1a) formselektives Verhalten und darüber hinaus einen optimalen Anteil an 2- und 3-Phenylalkanen erzeugen bei gleichzeitig geringen Katalysatorkosten – so ist HY derzeit ca. 3-4 mal preiswerter als H-MOR oder H-BEA, wirtschaftlich interessanten Raum/Zeit-Ausbeuten und einem moderaten Desaktivierungsverhalten.

5

[0046] Formselektivität beschreibt in der heterogenen Katalyse das Phänomen, Edukte, Übergangszustände oder Produkte durch eine vom Katalysator vorgegebene sterische Hinderung von der Teilnahme an der Reaktion auszuschließen bzw. bei der Reaktion nicht zuzulassen. Dieses Phänomen ist in Hinblick auf die erfundungsgemäßen Alkylbenzole und Alkylbenzolsulfonate, insbesondere in Hinblick auf deren H/C-Indizes von entscheidender Bedeutung. Während mit nicht formselektiven Katalysatoren Produkte erhalten werden, die in der Seitenkette C-Atome mit H/C Indizes von 0 beinhaltet, werden diese Verbindungen erfundungsgemäß mit formselektiven Katalysatoren ausgeschlossen.

10

[0047] Katalysatoren mit engen Poresystemen weisen jedoch stets den Nachteil auf, daß die erzielbaren Raum/Zeit-Ausbeuten geringer ausfallen als bei Katalysatoren mit größeren Poren bzw. bei makro- oder mesoporösen Stoffen. Deshalb ist es wichtig, einen Katalysator zu finden, der sowohl die Voraussetzung der entsprechend gewünschten Formselektivität erfüllt, jedoch zusätzlich möglichst hohe Raum/Zeit-Ausbeuten aufweist, so daß einer wirtschaftlichen Ausübung des Verfahrens nichts im Wege steht.

15

[0048] Darüber hinaus ist bekannt, daß zu enge Poresysteme einer starken und raschen Desaktivierung unterliegen, die ebenfalls die Wirtschaftlichkeit der Verfahren durch die Notwendigkeit oftmaliger Regenerierungen der Katalysatoren beeinträchtigt.

20

[0049] Bei der Auswahl der Katalysatoren sollte darüber hinaus auf deren Neigung hinsichtlich Desaktivierung geachtet werden. Eindimensionale Poresysteme weisen meistens den Nachteil einer raschen Verstopfung der Poren durch Abbau- bzw. Aufbauprodukte aus dem Prozeß auf. Darüberhinaus ist die Diffusionshemmung der Reaktanden und der Produkte in eindimensionalen Poresystemen größer als in mehrdimensionalen. Katalysatoren mit mehrdimensionalen Poresystemen sind daher zu bevorzugen.

25

[0050] Die eingesetzten Katalysatoren können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein, deren Eigenschaften sind durch literaturbekannte Methoden, wie sie z. B. in J. Weitkamp und L. Puppe, *Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications*, Kapitel 3: G. Kühl, *Modification of Zeolites*, Springer Verlag, Berlin, 1999 (Ionenaustausch, Dealumierung, Dehydroxylierung und Extraktion von Gitteraluminium, thermische Behandlung, Steaming, Behandlung mit Säuren oder SiCl₄, Blockierung spezieller, z. B. externer, azidener Zentren durch z. B. Silylierung, Reinsertion von Aluminium, Behandlung mit Aluminiumhalogeniden und Oxosäuren) beschrieben sind, in gewissem Umfang einstellbar. Wichtig für die vorliegende Erfindung ist, daß die Katalysatoren mehr als 10 µmol/g saure Zentren bei einem pK_s-Wert kleiner 3, 3 besitzen. Die Zahl der sauren Zentren wird dabei nach der Methode der Hammett-Titration mit Dimethylgelb [CAS-No. 60-11-7] als Indikator und n-Butylamin als Sonde gemäß H. A. Benesi und B. H. C. Winquist in *Adv. Catal.*, Vol. 27, Academic Press 1978, S. 100 ff., bestimmt.

30

[0051] Des Weiteren können die Katalysatoren auch bereits gebrauchtes Katalysatormaterial beinhalten oder aus solchem Material bestehen, welches durch die üblichen Methoden regeneriert wurde, z. B. durch eine Rekalzinierung in Luft, H₂O, CO₂ oder Inertgas bei Temperaturen größer 200°C, durch Waschen mit H₂O, Säuren oder organischen Lösungsmitteln, durch Steamen oder durch Behandlung im Vakuum bei Temperaturen größer 200°C.

35

[0052] Sie können in Form von Pulver oder bevorzugt in Form von Formkörpern wie Strängen, Tabletten oder Splitt eingesetzt werden. Für die Verformung kann 2 bis 60 Gew.-% (bezogen auf die zu verformende Masse) Bindemittel zugesetzt werden. Als Bindemittel eignen sich verschiedene Aluminiumoxide, bevorzugt Boehmit, amorphe Aluminosilikate mit einem molaren SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis von 25 : 75 bis 95 : 5, Siliciumdioxid, bevorzugt hochdisperse SiO₂ wie z. B. Silikasole, Gemische aus hochdispersem SiO₂ und hochdispersem Al₂O₃, hochdisperse TiO₂ sowie Tone.

40

[0053] Nach der Verformung werden die Extrudate oder Presslinge zweckmäßig bei 110°C/16 h getrocknet und bei 300 bis 500°C für 2 bis 16 h calciniert, wobei die Calcination optional auch direkt im Alkylierungsreaktor erfolgen kann.

45

[0054] In der Regel werden die Katalysatoren in der H-Form eingesetzt. Zur Erhöhung der Selektivität, der Standzeit und der Anzahl der möglichen Katalysatorregenerierungen kann man jedoch zudem verschiedene Modifizierungen an den Katalysatoren vornehmen.

50

[0055] Eine Modifizierung der Katalysatoren besteht darin, daß man die unverformten Katalysatoren mit Alkalimetallen wie Na und K, Erdalkalimetallen wie Ca, Mg, Erdmetallen wie Tl, Übergangsmetallen wie beispielsweise Mn, Fe, Mo, Cu, Zn, Cr, Edelmetallen und/oder Seltenerdmetallen wie z. B. La, Ce oder Y Ionen austauschen bzw. dotieren kann.

55

[0056] Eine vorteilhafte Katalysatorausführungsform besteht darin, daß man die verformten Katalysatoren in einem Strömungsrohr vorlegt und bei 20 bis 100°C z. B. ein Halogenid, ein Acetat, ein Oxalat, ein Citrat oder ein Nitrat der oben beschriebenen Metalle in gelöster Form darüberleitet. Ein derartiger Ionenaustausch kann z. B. an der Wasserstoff-, Ammonium- und Alkaliform der Katalysatoren vorgenommen werden.

60

[0057] Eine andere Möglichkeit der Metallaufbringung auf die Katalysatoren besteht darin, dass man das zeolithische Material z. B. mit einem Halogenid, Acetat, Oxalat, Citrat, Nitrat oder Oxid der oben beschriebenen Metalle in wässriger oder alkoholischer Lösung imprägniert.

65

[0058] Sowohl an einen Ionenaustausch als auch an eine Imprägnierung kann man eine Trocknung, wahlweise eine abermalige Calcination anschließen. Bei den metalldotierten Katalysatoren kann eine Nachbehandlung mit Wasserstoff und/oder mit Wasserdampf günstig sein.

DE 100 59 398 A 1

[0059] Eine weitere Möglichkeit der Modifizierung des Katalysators besteht darin, daß man das heterogenkatalytische Material – verformt oder unverformt – einer Behandlung mit Säuren, wie Salzsäure (HCl), Flusssäure (HF), Phosphorsäure (H_3PO_4), Schwefelsäure (H_2SO_4), Oxalsäure (HO_2C-CO_2H) oder deren Gemische unterwirft.

5 [0060] Eine besondere Ausführungsform besteht darin, daß man das Katalysatorpulver vor seiner Verformung mit Flusssäure (0,001 bis 2 molar, bevorzugt 0,05 bis 0,5 molar) 1 bis 3 Stunden unter Rückfluss behandelt. Nach Abfiltrieren und Auswaschen wird in der Regel bei 100 bis 160°C getrocknet und bei 400 bis 550°C calciniert.

[0061] Eine weitere besondere Ausführungsform liegt in einer HCl-Behandlung der Heterogenkatalysatoren nach ihrer Verformung mit Bindemittel. Hierbei wird der Heterogenkatalysator in der Regel 1 bis 3 Stunden bei Temperaturen zwischen 60 und 80°C mit einer 3 bis 25%igen, insbesondere mit einer 12 bis 20%igen Salzsäure behandelt, anschließend 10 ausgewaschen, bei 100 bis 160°C getrocknet und bei 400 bis 550 °C calciniert.

[0062] Eine andere Möglichkeit der Modifizierung des Katalysators ist der Austausch mit Ammoniumsalzen, z. B. mit NH_4Cl , oder mit Mono-, Di- oder Polyaminen. Hierbei wird der mit Bindemittel verformte Heterogenkatalysator in der Regel bei 60 bis 80°C mit 10 bis 25%iger, bevorzugt ca. 20%iger, NH_4Cl -Lösung 2 h kontinuierlich in gewichtsmäßiger Heterogenkatalysator/Ammoniumchlorid-Lösung von 1 : 15 ausgetauscht und danach bei 100 bis 120°C getrocknet.

15 [0063] Eine weitere Modifikation, die an aluminiumhaltigen Katalysatoren vorgenommen werden kann, ist eine Dealuminierung, bei der ein Teil der Aluminiumatome durch Silicium ersetzt wird oder die Katalysatoren durch beispielsweise hydrothermale Behandlung in ihrem Aluminiumgehalt abgereichert werden. An eine hydrothermale Dealuminierung schließt sich vorteilhafterweise eine Extraktion mit Säuren oder Komplexbildnern an, um gebildetes Nichtgitteraluminium zu entfernen. Der Ersatz von Aluminium durch Silicium kann beispielsweise mit Hilfe von $(NH_4)_2SiF_6$ oder 20 $SiCl_4$ erfolgen. Beispiele für Dealuminierungen von Y-Zeolithen finden sich in Corma et al., Stud. Surf. Sci. Catal. 37 (1987), Seiten 495 bis 503.

[0064] Die Modifikation durch Silylierung ist allgemein in J. Weitkamp und L. Puppe, Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications, Kapitel 3: G. Kühl, Modification of Zeolites, Springer Verlag, Berlin, 1999 beschrieben. Man geht dabei in der Regel so vor, daß man azide Zentren selektiv, z. B. die externen durch sperrige Basen wie z. B. 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin oder 2,6-Lutidin blockiert und den Zeolith dann mit geeigneten Si-Verbindungen wie z. B. Tetraethylorthosilikat, Tetramethylorthosilikat, C1-C20-Trialkylsilylchlorid, -methylethyl oder -ethylat oder $SiCl_4$ behandelt. Diese Behandlung kann sowohl mit gasförmigen Si-Verbindungen als auch mit in wasserfreien Lösemitteln wie z. B. 25 Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen gelösten Si-Verbindungen erfolgen. Auch eine Kombination verschiedener Si-Verbindungen ist möglich. Alternativ kann die Si-Verbindung auch schon die für azide Zentren selektive Amingruppe enthalten, wie z. B. 2,6-Trimethylsilylpiperidin. Im Anschluß werden die so modifizierten Katalysatoren in der Regel bei Temperaturen von 200 bis 500°C in O_2 -haltiger Atmosphäre calciniert.

[0065] Eine weitere Modifikation besteht in der Blockade externer Zentren durch Vermengen oder Vermahlen des Katalysatorpulvers mit Metalloxiden wie z. B. MgO und anschließender Kalzinierung bei 200–500°C.

30 [0066] Die Katalysatoren kann man als Stränge mit Durchmessern von z. B. 1 bis 4 mm oder als Tabletten mit z. B. 3 bis 5 mm Durchmesser für die Aromatenalkylierung einsetzen.

[0067] Die erfundungsgemäße Art des eingesetzten aliphatischen Rohstoffs sowie die erfundungsgemäße Wahl des Katalysators führen zu den für Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen optimalen Verhältnissen an 2-, 3-, 4-, 5- und 6-Phenylalkanen bei. Bevorzugt wird ein 2-Phenylanteil von 20–40% und ein 2- und 3-Phenylanteil von 40–60% hergestellt.

40

Bevorzugte Reaktionsdurchführung

[0068] Die Alkylierung wird derart durchgeführt, daß man den Aromaten (das Aromatengemisch) und das Olefin(gemisch) in einer geeigneten Reaktionszone durch Inkontaktbringen mit dem Katalysator reagieren läßt, nach der Reaktion 45 das Reaktionsgemisch aufarbeitet und so die Wertprodukte gewinnt.

[0069] Geeignete Reaktionszonen stellen z. B. Rohrreaktoren, Rührkessel oder eine Rührkesselkaskade, eine Wirbelschicht, ein Schlaufenreaktor oder ein Fest-Flüssig-Fließbett dar. Liegt der Katalysator in fester Form vor, so kann er entweder als Aufschämmung (Slurry), als Festbett, als Fließbett oder als Wirbelbett eingesetzt werden.

50 [0070] Die Reaktionspartner können bei Verwendung eines Festbettreaktors entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom geführt werden. Auch die Ausführung als katalytische Destillation ist möglich.

[0071] Die Reaktionspartner liegen entweder in flüssigem und/oder in gasförmigem Zustand, bevorzugt jedoch im flüssigen Zustand vor. Auch die Reaktion im überkritischen Zustand ist möglich.

[0072] Die Reaktionstemperatur wird so gewählt, daß auf der einen Seite möglichst vollständiger Umsatz des Olefins 55 stattfindet und auf der anderen Seite möglichst wenig Nebenprodukte entstehen. Nebenprodukte sind vor allem Dialkylbenzole, Diphenylkane und Olefinoligomere. Die Wahl der Temperaturlösung hängt außerdem entscheidend vom gewählten Katalysator ab. Reaktionstemperaturen zwischen 50°C und 500°C (bevorzugt 80 bis 350°C, besonders bevorzugt 80–250°C) sind anwendbar.

[0073] Der Druck der Reaktion richtet sich nach der gewählten Fahrweise (Reaktortyp) und beträgt zwischen 0,1 und 100 bar, die Katalysatorbelastung (WHSV) wird zwischen 0,1 und 100 gewählt.

60 [0074] Die Reaktionspartner können optional mit inerten Stoffen verdünnt werden. Inerte Stoffe sind bevorzugt Paraffine.

[0075] Das Mol-Verhältnis von Aromat : Olefin wird üblicherweise zwischen 1 : 1 und 100 : 1 (bevorzugt 2 : 1–20 : 1) eingestellt.

[0076] Das Verfahren kann dabei diskontinuierlich, semikontinuierlich durch Vorlage von z. B. Katalysator und Aromat und Dosierung von Olefin oder vollkontinuierlich, gegebenenfalls auch unter kontinuierlicher Zu- und Abführung 65 von Katalysator durchgeführt werden.

[0077] Katalysator mit ungenügender Aktivität kann direkt im Alkylierungsreaktor oder in einer separaten Anlage durch

DE 100 59 398 A 1

- 1) Wäsche mit Lösemitteln wie z. B. Alkane, Aromaten wie z. B. Benzol, Toluol oder Xylool, Ether wie z. B. Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Dioxan, Dioxolan, Diethylether oder Methyl-*t*-Butylether, Alkohole wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol und Isopropanol, Amide wie z. B. Dimethylformamid oder Formamid, Nitrile wie z. B. Acrylnitril oder Wasser bei Temperaturen von 20 bis 200°C,
- 2) durch Behandlung mit Wasserdampf bei Temperaturen von 100°C bis 400°C
- 3) durch thermische Behandlung in reaktiver Gasatmosphäre (O_2 und O_2 -haltige Gasgemische, CO_2 , CO , H_2) bei 200–600°C oder
- 4) durch thermische Behandlung in inerter Gasatmosphäre (N_2 , Edelgase) bei 200–600°C regeneriert werden. Alternativ kann desaktivierter Katalysator – wie oben beschrieben – auch bei der Herstellung von neuem Katalysator zugegeben werden.

5

10

Aromatische Einsatzstoffe

[0078] Möglich sind alle aromatischen Kohlenwasserstoffe der Formel Ar-R, wobei Ar einen monocyclischen oder bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff-Rest darstellt und R aus H, C_{1-5} bevorzugt C_{1-3} -Alkyl, OH, OR etc., bevorzugt H oder C_{1-3} -Alkyl ausgewählt ist. Bevorzugt sind Benzol und Toluol.

15

Stufe 3

20

[0079] In Stufe 3) werden die in Stufe 2) erhaltenen alkylaromatischen Verbindungen sulfoniert und zu Alkylarylsulfonaten neutralisiert.

[0080] Alkylaryle werden durch

- Sulfonierung (z. B. mit SO_3 , Oleum, Chlorsulfonsäure, etc., bevorzugt mit SO_3) und nachfolgende
- Neutralisation (z. B. mit Na-, K-, NH_4 -, Mg-Verbindungen, bevorzugt mit Na-Verbindungen)

25

zu Alkylarylsulfonaten umgesetzt. Sulfonierung und Neutralisation sind in der Literatur hinreichend beschrieben und werden nach dem Stand der Technik ausgeführt. Die Sulfonierung wird bevorzugt in einem Fallfilmreaktor ausgeführt, kann aber auch in einem Rührkessel erfolgen. Die Sulfonierung mit SO_3 ist der Sulfonierung mit Oleum vorzuziehen.

30

Mischungen

35

[0081] Die nach oben beschriebenen Verfahren hergestellten Verbindungen werden (vorzugsweise) entweder als solche weiterverarbeitet, oder vorher mit anderen Alkylarylen gemischt und dann der Weiterverarbeitung zugeführt. Um diesen Prozeß zu vereinfachen, kann es auch sinnvoll sein, die Rohstoffe, die zur Herstellung der oben genannten anderen Alkylaryle verwendet werden, direkt mit den Rohstoffen des vorliegenden Verfahrens zu mischen und dann das erfundungsgemäße Verfahren durchzuführen. So ist z. B. die Mischung von leicht verzweigten Olefinströmen aus dem erfundungsgemäßen Verfahren mit linearen Olefinen sinnvoll. Auch Mischungen der Alkylarylsulfonsäuren bzw. der Alkylarylsulfonate sind anwendbar. Die Mischungen werden immer in Hinblick auf die Optimierung der Produktqualität der aus dem Alkylaryl gefertigten Tenside vorgenommen.

40

[0082] Einen beispielhaften Überblick über Alkylierung, Sulfonierung, Neutralisation gibt z. B. "Alkylarylsulfonates: History, Manufacture, Analysis and Environmental Properties" in Surf. Sci. Ser. 56 (1996) Kapitel 2, Marcel Dekker, New York und darin enthaltene Referenzen.

45

Analyse der Strukturparameter

50

[0083] Bei der Alkylierung von Aromaten mit Olefinen entstehen Alkylaromaten der Formeln $R''ArCH_2R$ (1), $R''ArCHRR'$ (2) und $R''ArCRR'R'$ (3). R'' bezeichnet H bzw. C_{1-3} -Alkyl. Die Anteile von (1)–(3) werden, wie am Beispiel für Benzol als Aromat im folgenden gezeigt, ermittelt:

55

- 1) Der Reaktoraustrag wird destilliert und unumgesetzter Aromat, unumgesetztes Olefin und Schweralkylat, welches durch Alkylierung des Aromaten mit mehr als einem Molekül Olefin entstanden ist, abgetrennt.
- 2) Anschließend wird der Anteil an (1) wie folgt bestimmt:
25 mg Alkylbenzol und 5 mg Chromacetylacetat (CAS 21679-31-2) werden in 500 mg $CDCl_3$ gelöst und in ein NMR-Probenröhrchen mit 5 mm Innendurchmesser gegeben. Anschließend wird mit einer invers-gated Pulssequenz alle 6 s ein C_{13} -NMR-Spektrum mit 125 MHz Meßfrequenz aufgenommen und 6000 dieser Spektren gemittelt. Das Summenspektrum wird anschließend auf $CDCl_3 = 77,47$ ppm normiert. Der Anteil an Strukturen des Typs (1) ergibt sich nun aus

60

Anteil an (1) = (Integral von 139 bis 143,5 ppm)/(Integral von 139 bis 152 ppm)

- 3) Dann wird der Anteil an (2) wie folgt bestimmt:

65

5 mg Alkylbenzol und 0,5 mg $SiMe_4$ werden in 500 mg $CDCl_3$ gelöst und in ein NMR-Probenröhrchen mit 5 mm Innendurchmesser gegeben. Anschließend wird mit einer 30° Pulssequenz alle 5 s ein H_1 -NMR-Spektrum mit 500 MHz Meßfrequenz aufgenommen und 32 dieser Spektren gemittelt. Das Summenspektrum wird anschließend auf $SiMe_4 = 0$ ppm normiert. Der Anteil an Strukturen des Typs (2) ergibt sich nun aus

DE 100 59 398 A 1

Anteil an (2) = 5 · (Integral von 2,2 bis 3,2 ppm)/(Integral von 6,9 bis 7,6 ppm) – 2 · Anteil an (1)

3) Der Anteil an (3) ergibt sich nun über die Normierungsbedingung

5 Anteil an (1) + Anteil an (2) + Anteil an (3) = 100%

[0084] Die Bestimmung für von Benzol verschiedene Aromaten erfolgt analog.
[0085] Die Erfindung betrifft auch Alkylarylverbindungen und Alkylarylsulfonate, die nach einem wie vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlich sind.
10 [0086] Die erfindungsgemäßen Alkylarylsulfonate werden vorzugsweise als Tenside, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Die Erfindung betrifft auch Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend neben üblichen Inhaltsstoffen Alkylarylsulfonate, wie sie vorstehend beschrieben sind.
[0087] Nicht ausschließliche Beispiele üblicher Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel 15 sind im folgenden aufgeführt:

Bleichmittel

20 [0088] Beispiele sind Alkaliperborate oder Alkalicarbonat-Perhydrate, insbesondere die Natriumsalze.
[0089] Ein Beispiel einer verwendbaren organischen Persäure ist Peressigsäure, die vorzugsweise bei der gewerblichen Textilwäsche oder der gewerblichen Reinigung verwendet wird.
[0090] Vorteilhaft verwendbare Bleich- oder Textilwaschmittelzusammensetzungen enthalten C₁₋₁₂-Percarbonsäuren, C₈₋₁₆-Dipercarbonsäuren, Imidopercapronsäuren, oder Aryldipercapronsäuren. Bevorzugte Beispiele verwendbarer Säuren sind Peressigsäure, lineare oder verzweigte Octan-, Nonan-, Decan- oder Dodecanmonopersäuren, Decan- und 25 Dodecandipersäure, Mono- und Diperphthalsäuren, -isophthalsäuren und -terephthalsäuren, Phthalimidopercapronsäure und Terephthaloyldipercapronsäure. Ebenfalls können polymere Persäuren verwendet werden, beispielsweise solche, die Acrylsäuregrundbausteine enthalten, in denen eine Peroxifunktion vorliegt. Die Percarbonsäuren können als freie Säuren oder als Salze der Säuren, vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, verwendet werden.

Bleichaktivator

30 [0091] Bleichkatalysatoren sind beispielsweise quaternisierte Imine und Sulfonimine, wie sie beispielsweise beschrieben sind in US 5.360.568, US 5.360.569 und EP-A-0 453 003, wie auch Mangan-Komplexe, wie sie beispielsweise beschrieben sind in WO-A 94/21777. Weitere verwendbare metallhaltige Bleichkatalysatoren sind beschrieben in EP-A-0 458 397, EP-A-0 458 398, EP-A-0 549 272.
[0092] Bleichaktivatoren sind beispielsweise Verbindungen der nachstehenden Substanzklassen: Polyacylierte Zucker oder Zuckerderivate mit C₁₋₁₀-Acylresten, vorzugsweise Acetyl-, Propionyl-, Octanoyl-, Nonanoyl- oder Benzoylresten, besonders bevorzugt Acetylresten, sind als Bleichaktivatoren verwendbar. Als Zucker oder Zuckerderivate sind Mono- oder Disaccharide sowie deren reduzierte oder oxidierte Derivate verwendbar, vorzugsweise Glucose, Mannose, Fructose, Saccharose, Xylose oder Lactose. Besonders geeignete Bleichaktivatoren dieser Substanzklasse sind beispielsweise Pentaaetylglucose, Xylosetetraacetat, 1-Benzoyl-2,3,4,6-tetraacetylglucose und 1-Octanoyl-2,3,4,6-tetraacetylglucose.
[0093] Eine weitere verwendbare Substanzklasse sind die Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, wobei C₁₋₁₄-Acylreste verwendbar sind. Bevorzugt sind Acetyl-, Propionyl-, Octanoyl-, Nonanoyl- und Benzoylreste, insbesondere Acetylreste und Nonanoylreste. Besonders geeignete Bleichaktivatoren dieser Substanzklasse sind Acyloxybenzolsulfonsäure (isoNOBS). Vorzugsweise werden sie in Form ihrer Natriumsalze eingesetzt.
[0094] Weiterhin verwendbar sind O-Acyloximester wie z. B. O-Acetylacetoxim, O-Benzoylacetoxim, Bis(propylimino)carbonat, Bis(cyclohexylimino)carbonat. Erfindungsgemäß verwendbare acylierte Oxime sind beispielsweise beschrieben in der EP-A-0 028 432. Erfindungsgemäß verwendbare Oximester sind beispielsweise beschrieben in der EP-A-0 267 046.
50 [0095] Ebenfalls verwendbar sind N-Acylcarprolactame wie beispielsweise N-Acetylcaprolactam, N-Benzoylcaprolactam, N-Octanoylcaprolactam, Carbonylbiscaprolactam.
[0096] Weiterhin verwendbar sind

55 – N-diacylierte und N,N'-tetracylierte Amine, z. B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylendiamin und -ethylendiamin (TAED), N,N-Diacetyl-anilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin;
– N-Alkyl-N-sufonyl-carbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesyl-acetamid oder N-Methyl-N-mesyl-benzamid;
– N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Ürazole, z. B. Monoacetyl-maleinsäurehydrazid;
– O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z. B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinyl-hydroxylamin oder O,N,N-Triacetylhydroxylamin;
– N,N'-diacyl-sulfurylamide, z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropioyl-sulfurylamid;
– Triacylcyanurate, z. B. Triacetyl-cyanurat oder Tribenzoylcyanurat;
– Carbonsäureanhydride, z. B. Benzoesäureanhydrid, m-chlorbenzoësäureanhydrid oder Phtalsäureanhydrid;
60 – 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazoline, z. B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxyimidazolin;
– Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;
– diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z. B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;
– Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff, z. B. Tetraacetylpropylene-

DE 100 59 398 A 1

diharnstoff;

- α -Acyloxy-polyacyl-malonamide, z. B. α -Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
- Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z. B. 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin.

[0097] Ebenso verwendbar sind 1-Alkyl- oder 1-Aryl-(4H)-3,1-benzoxazin-4-one, wie sie beispielsweise beschrieben sind in der EP-B1-0 332 294 und der EP-B 0 502 013. 5

[0098] Insbesondere verwendbar sind 2-Phenyl-(4H)-3,1-benzoxazin-4-on und 2-Methyl-(4H)-3,1-benzoxazin-4-on.

[0099] Weiterhin verwendbar sind kationische Nitrile wie sie beispielsweise in EP 303 520 und EP 458 391 A1 beschrieben sind. Beispiele für geeignete Kationenitrile sind die Methosulfate oder Tosylate von Trimethylammoniumacetonitril, N,N-Dimethyl-N-octylammonium-acetonitril, 2-(Trimethylammonium)propionitril, 2-(Trimethylammonium)-2-methyl-propionitril, N-Methylpiperazinum-N,N'-diacetonitril und N-Methylmorpholiniumacetonitril. 10

[0100] Besonders geeignete kristalline Bleichaktivatoren sind Tetraacetylthylethyleniamin (TAED), NOBS, isoNOBS, Carbonylbiscaprolactam, Benzoylcaptoprolactam, Bis(2-propylimino)carbonat, Bis(cyclohexylimino)carbonat, O-Benzoylacetoxin und 1-Phenyl-(4H)-3,1-benzoxazin-4-on, Anthranil, Phenylanthranil, N-Methylmorpholinoacetonitril, N-Octanoylcprolactam (OCL) und N-Methylpiperazin-N,N'-diacetonitril sowie flüssige oder schlecht kristallisierende Bleichaktivatoren in einer als Festprodukt konfektionierten Form. 15

Bleichstabilisator

[0101] Dabei handelt es sich um Additive, die Schwermetallspuren adsorbieren, binden oder komplexieren können. Beispiele für erfundungsgemäß verwendbare Zusätze mit bleichstabilisierender Wirkung sind polyanionische Verbindungen wie Polyphosphate, Polycarboxylate, Polyhydroxypolycarboxylate, lösliche Silikate als vollständig oder teilweise neutralisierte Alkali- oder Erdalkalisalze, insbesondere als neutrale Na- oder Mg-Salze, die relativ schwache Bleichstabilisatoren sind. Starke erfundungsgemäß verwendbare Bleichstabilisatoren sind beispielsweise Komplexbildner, wie Ethyleniamintetraacetat (EDTA), Nitritotriessigsäure (NTA), Methylglycidiessigsäure (MGDA), β -Alanidiessigsäure (ADA), Ethyleniamin-N,N'-disuccinat (EDDS) und Phosphonate wie Ethyleniamintetramethylenphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure in Form der Säuren oder als teilweise oder vollständig neutralisierte Alkalimetallsalze. Vorzugsweise werden die Komplexbildner in Form ihrer Na-Salze eingesetzt. 20

[0102] Auf dem Gebiet der Textilwäsche, der Bleiche und der Reinigung im Haushalt und im gewerblichen Bereich können die beschriebenen Bleich- oder Textilwaschmittelzusammensetzungen gemäß einer Ausführungsform der Erfindung nahezu alle üblichen Bestandteilen von Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln enthalten. Man kann auf diese Weise beispielsweise Mittel aufbauen, die sich speziell zur Textilbehandlung bei niederen Temperaturen eignen, und auch solche, die in mehreren Temperaturbereichen bis hinauf zum traditionellen Bereich der Kochwäsche geeignet sind. 30

[0103] Hauptbestandteil von Textilwasch- und Reinigungsmitteln sind neben Bleichmittelzusammensetzungen Gerüstsubstanzen (Builder), d. h. anorganische Builder und/oder organische Cobuilder, und Tenside, insbesondere anionische und/oder nichtionische Tenside. Daneben können andere übliche Hilfsstoffe und Begleitstoffe wie Stellmittel, Komplexbildner, Phosphonate, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren und/oder Soil-Release-Polymer, Farübertragungsinhibitoren, Bleichkatalysatoren, Peroxidstabilisatoren, Elektrolyte, optische Aufheller, Enzyme, Parfümöl, Schaumregulatoren und aktivierende Substanzen in diesen Mitteln vorliegen, wenn dies zweckmäßig ist. 40

Anorganische Builder (Gerüstsubstanzen)

[0104] Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich alle üblichen anorganischen Builder wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate. 45

[0105] Geeignete anorganische Builder sind z. B. Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie z. B. Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolith A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht sind. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A 038 591, EP-A 021 491, EP-A 087 035, US-A 4,604,224, GB-A 013 259, EP-A 522 726, EP-A 384 070 und WO-A 94/24 251. 50

[0106] Weitere geeignete anorganische Builder sind z. B. amorphe oder kristalline Silikate wie z. B. amorphe Disilikate, kristalline Disilikate wie das Schichtsilikat SKS-6 (Hersteller Hoechst). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Silikate eingesetzt. 55

Anionische Tenside

[0107] Geeignete anionische Tenside sind die erfundungsgemäßen linearen und/oder leicht verzweigten Alkylbenzolsulfonate (LAS). 60

[0108] Weitere geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. C₉-C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂-C₁₃-Alkoholsulfate, Cetylulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat. 65

[0109] Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate) bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C₈-C₂₂, vorzugsweise einen C₁₀-C₁₈-Alkohol, z. B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Fettalkohol 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C₈- oder

DE 100 59 398 A 1

C₂₂-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten.

[0110] Weitere geeignete anionische Tenside sind N-Acylsarkosinate mit aliphatischen gesättigten oder ungesättigten C₈-C₂₅-Acylresten, vorzugsweise C₁₀-C₂₀-Acylresten, z. B. N-Oleoylsarkosinat.

5 [0111] Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallsalze wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumsalze wie z. B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

[0112] Vorzugsweise enthalten die erfundungsgemäßen Waschmittel C₁₀-C₁₃-lineare und/oder - leicht verzweigte Alkylbenzolsulfonate (LAS).

10

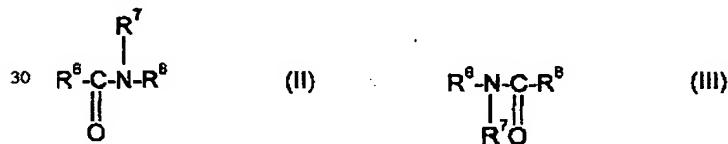
Nichtionische Tenside

[0113] Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxalkoholalkoxylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tensid einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

[0114] Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenoletethoxylate mit C₆-C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 mol Ethylenoxideinheiten.

[0115] Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

[0116] Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide oder allgemeinen Struktur II oder III



wobei R⁶ C₆-C₂₂-Alkyl, R7 H oder C₁-C₄-Alkyl und R8 ein Polyhydroxyalkyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise ist R⁶ C₁₀-C₁₈-Alkyl, R⁷ Methyl und R⁸ ein C₅- oder C₆-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C₁₀-C₁₈-Carbonsäuren.

Organischer Cobuilder

40 [0117] Geeignete niedermolekulare Polycarboxylate als organische Cobuilder sind beispielsweise: C₄-C₂₀-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z. B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantantricarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure und Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren mit C₂-C₁₆-Alkyl- bzw. -Alkenyl-Resten;

45 C₄-C₂₀-Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, glucarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharosemono-, -di- und tricarbonsäure; Aminopolycarboxylate wie z. B. Nitrilotriessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Alanindiessigsäure, Ethyldiamintetraessigsäure und Serindiessigsäure; Salze von Phosphonsäuren wie z. B. Hydroxyethandiphosphonsäure, Ethyldiamintetra(methylenphosphonat) und Diethylenetriaminpenta(methylenphosphonat).

50 [0118] Geeignete oligomere oder polymere Polycarboxylate als organische Cobuilder sind beispielsweise: Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A-451 508 und EP-A-396 303 beschrieben sind; Co- und Terpolymere ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere

aus der Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%

55 aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis zu 60 Gew.-%

aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-%

einpolymerisiert enthalten sein können.

[0119] Als ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt ist Maleinsäure.

60 [0120] Die Gruppe (i) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Monocarbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

[0121] Die Gruppe (ii) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₂-C₂₂-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₈-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C₁-C₈ Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C₂-C₆-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₄-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

65 [0122] Die Gruppe (iii) umfaßt (Meth)acrylester von C₁-C₈-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C₁-C₈-Aminen, N-Vinylformamid und Vinylimidazol.

[0123] Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder

DE 100 59 398 A 1

vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US-A 3 887 806 sowie DE-A 43 13 909 bekannt.

[0124] Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich als organische Cobuilder vorzugsweise:

Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10 : 90 bis 95 : 5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30 : 70 bis 90 : 10 mit Molmassen von 10.000 bis 150.000;

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C₁-C₃-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10(Maleinsäure) : 90(Acrylsäure + Vinylester) bis 95(Maleinsäure) : 5 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zu Vinylester im Bereich von 20 : 80 bis 80 : 20 variieren kann, und besonders bevorzugt

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und Vinylacetat oder Vinylpropionat im Gewichtsverhältnis 20(Maleinsäure) : 80(Acrylsäure + Vinylester) bis 90(Maleinsäure) : 10(Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30 : 70 bis 70 : 30 variieren kann;

Copolymere von Maleinsäure mit C₂-C₈-Olefinen im Molverhältnis 40 : 60 bis 80 : 20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobutan im Molverhältnis 50 : 50 besonders bevorzugt sind.

[0125] Pfropfpolymere ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US-A 5,227,446, DE-A-44 15 623, DE-A-43 13 909, sind ebenfalls als organische Cobuilder geeignet.

[0126] Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, aufgepfropft werden.

[0127] Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

[0128] Als Pfropfgrundlage sind abgebaut Polysaccharide wie z. B. saure oder enzymatisch abgebauten Stärken, Inuline oder Zellulose, reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaut Polysaccharide wie z. B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und Glucamin geeignet sowie Polyalkylenglycole mit Molmassen bis zu M_w = 5.000 wie z. B. Polyethylenglycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymeren, statistische Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid-Copolymere, alkoxylierte ein- oder mehrbasische C₁-C₂₂-Alkohole, vgl. US-A 4,746,456.

[0129] Bevorzugt werden aus dieser Gruppe gepfropfte abgebauten reduzierten Stärken und gepfropfte Polyethylenoxide eingesetzt, wobei 20 bis 80 Gew.-% Monomere bezogen auf die Pfropfkomponente bei der Pfropfpolymmerisation eingesetzt werden. Zur Pfropfung wird vorzugsweise eine Mischung von Maleinsäure und Acrylsäure im Gew.-Verhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90 eingesetzt.

[0130] Polyglyoxylsäuren als organische Cobuilder sind beispielsweise beschrieben in EP-B-001 004, US-A 5,399,286, DE-A-41 06 355 und EP-A-656 914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

[0131] Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren als organische Cobuilder sind beispielsweise bekannt aus EP-A-454 126, EP-B-511 037, WO-A 94/01486 und EP-A-581 452.

[0132] Vorzugsweise verwendet man als organische Cobuilder auch Polyasparaginsäure oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C₄-C₂₅-Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C₄-C₂₅-Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte, mit C₆-C₂₂-Mono- oder -Dicarbonsäuren bzw. mit C₆-C₂₂-Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

[0133] Kondensationsprodukte der Citronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen als organische Cobuilder sind z. B. bekannt aus WO-A 93/22362 und WO-A 92/16493. Solche Carboxylgruppen enthaltende Kondensate haben üblicherweise Molmassen bei zu 10.000, vorzugsweise bis zu 5.000.

Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymeren

45

[0134] Geeignete Soil-Release-Polymeren und/oder Vergrauungsinhibitoren für Waschmittel sind beispielsweise: Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglycol und/oder Propylenglycol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren;

Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäure.

[0135] Derartige Polyester sind bekannt, beispielsweise aus US-A 3,557,039, GB-A 1 154 730, EP-A-185 427, EP-A-241 984, EP-A-241 985, EP-A-272 033 und US-A 5,142,020.

[0136] Weitere geeignete Soil-Release-Polymeren sind amphiphile Pfropf oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylestern auf Polyalkylenoxide (vgl. US-A 4,746,456, US-A 4,846,995, DE-A-37 11 299, US-A 4,904,408, US-A 4,846,994 und US-A 4,849,126) oder modifizierte Cellulosen wie z. B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose.

40

45

50

55

60

65

65

Farübertragungsinhibitoren

[0137] Als Farübertragungsinhibitoren werden beispielsweise Homo- und Copolymere des Vinylpyrrolidons, des Vinylimidazols, des Vinyloxazolidons und des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15.000 bis 100.000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomeren eingesetzt. Die hier genannte Verwendung solcher Polymere ist bekannt, vgl. DE-B- 22 32 353, DE-A-28 14 287, DE-A-28 14 329 und DE-A-43 16 023.

Enzyme

[0138] Geeignete Enzyme sind beispielsweise Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen, insbesondere Proteasen.

Es können mehrere Enzyme in Kombination verwendet werden.

[0139] Neben der Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln für die Textilwäsche im Haushalt sind die erfindungsgemäß verwendbaren Waschmittelzusammensetzungen auch im Bereich der gewerblichen Textilwäsche und der gewerblichen Reinigung einsetzbar. In der Regel wird in diesem Einsatzbereich Peressigsäure als Bleichmittel eingesetzt, die als wäßrige Lösung der Waschflotte zugesetzt wird.

Verwendung in Textilwaschmitteln

[0140] Ein typisches erfindungsgemäßes pulver- oder granulatförmiges Vollwaschmittel kann beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

- 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, mindestens eines anionischen und/- oder nichtionischen Tensids,
- 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, mindestens eines anorganischen Builders,
- 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-%, mindestens eines organischen Cobuilders,
- 2 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, eines anorganischen Bleichmittels,
- 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, eines Bleichaktivators, gegebenenfalls in Abmischung mit weiteren Bleichaktivatoren,
- 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise bis höchstens 0,5 Gew.-%, eines Bleichkatalysators,
- 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 2,5%, eines polymeren Farbübertragungsinhibitors,
- 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, Protease,
- 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, Lipase,
- 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0% Gew.-% eines Soil-Release-Polymers,

25 ad 100% übliche Hilfs- und Begleitstoffe und Wasser.

[0141] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte anorganische Builder sind Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Zeolith A und P sowie amorphe und kristalline Na-Silikate.

[0142] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte organische Cobuilder sind Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere, Acrylsäure/Maleinsäure/Vinylester-Terpolymere und Citronensäure.

30 [0143] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte anorganische Bleichmittel sind Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat.

[0144] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte anionische Tenside sind die erfindungsgemäßen linearen und leicht verzweigten Alkylbenzolsulfonate (LAS), Fettalkoholsulfate und Seifen.

35 [0145] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte nichtionische Tenside sind C₁₁-C₁₇-Oxoalkoholethoxylate mit 3-13 Ethylenoxid-Einheiten, C₁₀-C₁₆-Fettalkoholethoxylate mit 3-13 Ethylenoxideinheiten sowie zusätzlich mit 1-4 Propylenoxid- oder Butylenoxid-Einheiten alkoxylierte ethoxylierte Fett- oder Oxoalkohole.

[0146] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Protease, Lipase und Cellulase. Von den handelsüblichen Enzymen werden dem Waschmittel in der Regel Mengen von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z. B. Savinase, Desazym und Esperase (Hersteller Novo Nordisk). Eine geeignete Lipasen ist z. B. Lipolase (Hersteller Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulase ist z. B. Celluzym (Hersteller Novo Nordisk).

40 [0147] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere sind Ppropfrolymeren von Vinylacetat auf Polyethylenoxid der Molmasse 2.500- 8.000 im Gewichtsverhältnis 1,2 : 1 bis 3,0 : 1, Polyethylenterephthalate/Oxyethylenterephthalate der Molmasse 3.000 bis 25.000 aus Polyethylenoxiden der Molmasse 750 bis 5.000 mit Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat von 8 : 1 bis 1 : 1 sowie Blockpolykondensate gemäß DE-A-44 03 866.

[0148] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Farbübertragungsinhibitoren sind lösliche Vinylpyrrolidon- und Vinylimidazol-Copolymere mit Molmassen über 25.000 sowie feinteilige vernetzte Polymere auf Basis Vinylimidazol.

45 [0149] Die erfindungsgemäßen pulver- oder granulatförmigen Waschmittel können bis zu 60 Gew.-% anorganischer Stoffmittel enthalten. Üblicherweise wird hierfür Natriumsulfat verwendet. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel aber arm an Stoffmitteln und enthalten nur bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt nur bis 8 Gew.-% an Stoffmitteln.

[0150] Die erfindungsgemäßen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1.200, insbesondere 500 bis 950 g/l, besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen einen Granulataufbau.

[0151] Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

60 [0152] Eine butadienfreie C₄-Fraktion mit einem Gesamtbutengehalt von 84,2 Gew.-% sowie einem Molverhältnis 1-Buten zu 2-Butene von 1 zu 1,06 wird bei 40°C und 10 bar kontinuierlich über einen mit Re₂O₇/Al₂O₃-Heterogenkontakt bestückten Rohrreaktor geleitet. Die Katalysator-Belastung beträgt im Beispiel 4500 kg/m² h. Der Reaktionsaustrag wird destillativ getrennt und enthält folgende Komponenten (Angaben in Massenprozent): Ethen 1,15%; Propen 18,9%, Butane 15,8%, 2-Butene 19,7%, 1-Buten 13,3%, i-Buten 1,0%, 2-Penten 19,4%, Methylbutene 0,45%, 3-Hexen 10,3%.

65 [0153] 2-Penten und 3-Hexen werden aus dem Produkt destillativ in Reinheiten > 99 Gew.-% gewonnen.

DE 100 59 398 A 1

Beispiel 2

[0154] Kontinuierliche Dimerisierung von 3-Hexen im Festbeterverfahren

Katalysator: 50% NiO, 34% SiO₂, 13% TiO₂, 3% Al₂O₃ (gemäß DE 43 39 713) eingesetzt als 1-1,5 mm Splitt (100 ml), 5
24 h bei 160°C in N₂ konditioniert

Reaktor: isotherm, 16 mm-Ø-Reaktor

WHSV: 0,25 kg/l.h

Druck: 20 bis 25 bar

Temperatur: 100 bis 160°C

[0155] Das Sammel-Produkt wurde bis zu einer C₁₂-Reinheit von 99,9 Gew.-% aufdestilliert und eine Bestimmung der 10
Gerüstisomeren der C₁₂-Fraktion durchgeführt (14,2% n-Dodecene, 31,8% 5-Methylundecene, 29,1% 4-Ethyldecene, 6,6% 5,6-Dimethyldecene, 9,3% 4-Methyl-5-ethylnonene, 3,7% 4,5-Diethyloctene, Angaben in Gew.-%).

Beispiel 3

[0156] 2-Penten aus der Raffinat II-Metathese wurde analog zu Beispiel 2 kontinuierlich an einem Ni-Hydrogenkatalysator dimerisiert. Durch fraktionierte Destillation des Produktes wurde eine Decenfraktion mit einer Reinheit von 99,5% erhalten. 15

[0157] 1H-NMR-spektroskopisch wurde nach Hydrierung des Olefins ein Isoindex von 1,36 bestimmt. Die hydrierte 20
Probe wurde dann gaschromatographisch in Hinblick auf die Gerüstisomere der Paraffine analysiert. (n-Decan 13,0%, 4-Methylnonan 26,9%, 3-Ethyloctan 16,5%, 4,5-Dimethyloctan 5,4%, 3,4-Diethylhexan 6,8%, 3-Ethyl-4-methylheptan 9,2%, (Angaben in Gew.-%)). Die Probe enthält 22% C 10-Paraffine nicht zuzuordnender Struktur.

Beispiel 4

[0158] Eine Mischung von 2-Penten und 3-Hexen aus der Raffinat II-Metathese wurde analog zu Beispiel 2 und Beispiel 3 kontinuierlich dimerisiert. Durch fraktionierte Destillation des Produktes wurde eine Decen-/Undecen-/Dodecenfraktion mit einer Reinheit von 99,5% erhalten. 25

Beispiel 5 (Vergleich)

[0159] In einem 6 L Reaktor wurden 6458 g Benzol und 39,2 g AlCl₃ vorgelegt und unter Röhren 1393 g eines C₁₂-Olefingemisches entsprechend Beispiel 2 zudosiert. Die Reaktionstemperatur von 20°C wurde durch Kühlung im Eisbad und durch Variation der Dosiergeschwindigkeit des Olefingemisches reguliert. Nach 55 min wurde das Reaktionsgemisch dekantiert, mit NaOH neutralisiert und mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Danach erfolgte eine Filtration und Trocknung über Rund- und Wattefilter. Die LAB-Ausbeute betrug 83,4%. Das Alkylbenzolgemisch bestand aus 56% PhCH₂R', 44% PhCRR'R" und 0% PhCH₂R. 35

Beispiel 6

[0160] In einen 2 L Vierhalskolben mit Magnetrührer, Thermometer, Tropftrichter, Gaseinleitfritte und Gasausgang werden 1900 g an SO₃-verarmtem Oleum vorgelegt. Über den Gasausgang ist dieser Kolben mit einem 1 L Dreihalskolben über einen Vitonschlauch verbunden. 40

[0161] In diesem 1 L Kolben mit Blattrührer, Thermometer, Gaseinleitfritte und Gasausgang wird eine Alkylbenzolmischung analog Beispiel 5 vorgelegt. 45

[0162] Das verarmte Oleum wird im SO₃-Entwickler auf 120°C gebracht und das Oleum (65%ig) über einen Tropftrichter innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Mit einem Stickstoffstrom von 80 L/h wird das SO₃-Gas ausgestript und über ein 6 mm Einleitrohr in das Alkylbenzol eingeleitet. Die Temperatur der Alkylbenzol/Alkylbenzolsulfonsäure-Mischung steigt langsam auf 40°C an und wird mit Kühlwasser auf 40°C gehalten. Das Restgas wird über eine Wasserstrahlpumpe abgesaugt. 50

[0163] Das molare Verhältnis von 503/Alkylbenzol beträgt 1,01 : 1.

[0164] Die gebildete Alkylbenzol-Sulfonsäure wird nach einer Nachreaktionszeit von 4 h mit 0,4 Gew.-% Wasser stabilisiert und danach mit NaOH zum Alkylbenzolsulfonat neutralisiert. 55

Beispiel 7

[0165] 12,75 g HY-Zeolith (Si : Al = 5,58 : 1 molar) wurde 5 h bei 500°C getrocknet und zusammen mit 120 g Benzol, 25,5 g eines C₁₂-Olefingemisches entsprechend Beispiel 2 in einem 300 ml Stahlautoklaven 6 h bei 180°C unter N₂ ge-60
führt. Anschließend wurde der Zeolith abgetrennt und das Produktgemisch mittels GC analysiert (Säule DB-5, 50 m). Es bestand aus 87,1% Benzol, 3,7% unumgesetztem C₁₂-Olefin, 7,6% Dodecylbenzol und < 0,1% Schweralkylat (Dialkylbenzole) neben geringen Anteilen an unidentifizierten Kohlenwasserstoffen.

[0166] Das Produktgemisch wurde bei 1 mbar im Vakuum destilliert. Zwischen 130°C und 150°C wurden 9,5 g eines Alkylbenzolgemisches bestehend aus 97% PhCH₂R', 0% PhCRR'R" und 3% PhCH₂R erhalten. 65

Beispiel 8

[0167] Ein Alkylbenzolgemisch analog Beispiel 7 wurde wie in Beispiel 6 ausgeführt zum Alkylbenzolsulfonat umgesetzt. 65

DE 100 59 398 A 1

Beispiel 9 (Vergleich)

5 [0168] 12,75 g H-MOR-Zeolith (Si : Al 24,5 : 1 molar) wurde 5 h bei 500°C getrocknet und zusammen mit 120 g Benzol, 25,5 g eines C₁₂-Olefin gemisches entsprechend Beispiel 2 in einem 300 ml Stahlautoklaven 6 h bei 180°C unter N₂ gerührt. Anschließend wurde der Zeolith abgetrennt und das Produktgemisch mittels GC analysiert (Säule DB-5, 50 m). Es bestand aus 85,1% Benzol, 8,8% unumgesetztem C₁₂-Olefin, 4,4% Dodecylbenzol und < 0,1% Schweralkylat (Dialkylbenzole) neben geringen Anteilen an unidentifizierten Kohlenwasserstoffen.

10 [0169] Das Produktgemisch wurde bei 1 mbar im Vakuum destilliert. Zwischen 130°C und 150°C wurden 4,9 g eines Alkylbenzolgemisches bestehend aus 96% PhCH₂R', 2% PhCRR'R" und 2% PhCH₂R erhalten.

Beispiel 10 (Vergleich)

15 [0170] 12,75 g H-ZSM-5-Zeolith (Si : Al = 42,5 : 1 molar) wurde 5 h bei 500°C getrocknet und zusammen mit 120 g Benzol, 25,5 g eines C₁₂-Olefin gemisches entsprechend Beispiel 2 in einem 300 ml Stahlautoklaven 6 h bei 180°C unter N₂ gerührt. Anschließend wurde der Zeolith abgetrennt und das Produktgemisch mittels GC analysiert (Säule DB-5, 50 m). Es bestand aus 88,6% Benzol, 7,1% unumgesetztem C₁₂-Olefin, 1,0% Dodecylbenzol und < 0,1% Schweralkylat (Dialkylbenzole) neben geringen Anteilen an unidentifizierten Kohlenwasserstoffen.

Beispiel 11 (Vergleich)

20 [0171] 12,75 g H-MCM-22-Zeolith (Si : Al = 18,8 : 1 molar) wurde 5 h bei 500°C getrocknet und zusammen mit 120 g Benzol, 25,5 g eines C₁₂-Olefin gemisches entsprechend Beispiel 2 in einem 300 ml Stahlautoklaven 6 h bei 180°C unter N₂ gerührt. Anschließend wurde der Zeolith abgetrennt und das Produktgemisch mittels GC analysiert (Säule DB-5, 50 m). Es bestand aus 87,1% Benzol, 5,6% unumgesetztem C₁₂-Olefin, 6,7% Dodecylbenzol und < 0,1% Schweralkylat (Dialkylbenzole) neben geringen Anteilen an unidentifizierten Kohlenwasserstoffen.

25 [0172] Das Produktgemisch wurde bei 1 mbar im Vakuum destilliert. Zwischen 130°C und 150°C wurden 8,4 g eines Alkylbenzolgemisches bestehend aus 73% PhCH₂R', 23% PhCRR'R" und 4% PhCH₂R erhalten.

Beispiel 12

30 [0173] 12,75 g HY-Zeolith (Si : Al = 5,58 : 1 molar) wurde 5 h bei 500°C getrocknet und zusammen mit 120 g Benzol, 25,5 g eines C₁₀-Olefin gemisches entsprechend Beispiel 3 in einem 300 ml Stahlautoklaven 6 h bei 180°C unter N₂ gerührt. Anschließend wurde der Zeolith abgetrennt und das Produktgemisch mittels GC analysiert (Säule DB-5, 50 m). Das Produkt zeigte folgende Isomerenverteilung: 96% PhCH₂R', 0% PhCRR'R" und 4% PhCH₂R erhalten.

Beispiel 13

35 [0174] Ein Alkylbenzolgemisch analog Beispiel 12 wurde wie in Beispiel 6 ausgeführt zum Alkylbenzolsulfonat umgesetzt.

40 [0175] 12,75 g HY-Zeolith (Si : Al = 5,58 : 1 molar) wurde 5 h bei 500°C getrocknet und zusammen mit 120 g Benzol, 25,5 g eines C₁₀₋₁₂-Olefin gemisches entsprechend Beispiel 4 in einem 300 ml Stahlautoklaven 6 h bei 180°C unter N₂ gerührt. Anschließend wurde der Zeolith abgetrennt und das Produktgemisch mittels GC analysiert (Säule DB-5, 50 m). Das Produkt zeigte folgende Isomerenverteilung: 97% PhCH₂R', 1% PhCRR'R" und 2% PhCH₂R erhalten.

Beispiel 15

50 [0176] Ein Alkylbenzolgemisch analog Beispiel 14 wurde wie in Beispiel 6 ausgeführt zum Alkylbenzolsulfonat umgesetzt.

Beispiel 16

55 [0177] In einen beheizten (120°C) 10 L Vierhalskolben werden mit einer Pumpe 1 L/h Oleum (65%) in konzentrierte Schwefelsäure eingeleitet. Durch die Schwefelsäure werden über eine Fritte 130 l/h trockene Luft geleitet, die das SO₃ ausstrippen. Der mit SO₃ angereicherte Luftstrom (ca. 4% SO₃) wird in einem 2 m-langen Fallfilmreaktor, bei etwa 40–50°C (10–15°C Doppelmantel-Wasserabkühlung) mit einer Alkylbenzolmischung analog Beispiel 7 in Kontakt gebracht und diese sulfoniert. Das molare Verhältnis von SO₃/Alkylbenzol beträgt 1,01 : 1. Die Reaktionszeit im Fallfilmreaktor beträgt etwa 10 sec. Das Produkt wird in einen Nachreifungsbehälter gepumpt wo es etwa 4–8 h verweilt. Danach wird die Sulfonsäure mit 0,4 Gew.-% Wasser stabilisiert und mit NaOH zum Alkylbenzolsulfonat neutralisiert.

Patentansprüche

65 1. Verfahren zur Herstellung von Alkylarylverbindungen durch
1) Herstellung eines Gemisches von im statistischen Mittel vorwiegend einfach-verzweigten C₁₀₋₁₄-Olefinen durch
a) Umsetzung eines C₄-Olefin-Gemisches an einem Methathese-Katalysator zur Herstellung eines 2-

DE 100 59 398 A 1

Penten und/oder 3-Hexen enthaltenden Olefingemisches und gegebenenfalls Abtrennung von 2-Penten und/oder 3-Hexen, gefolgt von Dimerisierung des erhaltenen 2-Pentens und/oder 3-Hexens an einem Dimerisierungskatalysator zu einem C₁₀₋₁₂-Olefine enthaltenden Gemisch und gegebenenfalls Abtrennung der C₁₀₋₁₂-Olefine, oder 5

- b) Extraktion vorwiegend einfach verzweigter Paraffine aus Kerosinschnitten und nachfolgende Dehydrierung, oder
- c) Fischer-Tropsch-Synthese von Olefinen oder Paraffinen, wobei die Paraffine dehydriert werden, oder
- d) Dimerisierung kürzerkettiger interner Olefine, oder
- e) Isomerisierung von linearen Olefinen oder Paraffinen, wobei die isomerisierten Paraffine dehydriert werden,

2) Umsetzung des in Stufe 1) erhaltenen Olefingemisches mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators, der Zeolithe des Typs Faujasit enthält. 10

2. Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten durch Herstellung von Alkylarylverbindungen gemäß Anspruch 1 und nachfolgend 15

- 3) Sulfonierung und Neutralisation der in Stufe 2) erhaltenen Alkylarylverbindungen.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe 1a) der Methathesekatalysator ausgewählt ist aus Verbindungen eines Metall der Gruppen VIb, VIIb oder VIII Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe 2) die Reaktionsbedingungen und der Katalysator so gewählt werden, daß die erhaltenen Alkylarylverbindungen im Alkylrest 1 bis 3 Kohlenstoffatome mit einem H/C-Index von 1 aufweisen und der Anteil an Kohlenstoffatomen mit einem H/C-Index von 0 im Alkylrest statistisch kleiner als 5% ist, 20
- 5. Alkylarylverbindungen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1.
- 6. Alkylarylsulfonate, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 2.
- 7. Verwendung von Alkylarylsulfonaten gemäß Anspruch 6 als Tenside.
- 8. Verwendung nach Anspruch 7 in Wasch- und Reinigungsmitteln. 25
- 9. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend neben üblichen Inhaltsstoffen Alkylarylsulfonate gemäß Anspruch 7.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -